#### (12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

#### (19) Weltorganisation für geistiges Eigentum Internationales Büro



# 

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum 10. April 2003 (10.04.2003)

#### (10) Internationale Veröffentlichungsnummer WO 03/029521 A1

- C23G 5/00, (51) Internationale Patentklassifikation7: C23C 10/60, C23F 4/00, F01D 5/00, C23C 10/04, B23P
  - PCT/EP02/05490
- (21) Internationales Aktenzeichen: (22) Internationales Anmeldedatum:

17. Mai 2002 (17.05.2002)

(25) Einreichungssprache:

Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache:

Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:

01123593.4 1. Oktober 2001 (01.10.2001) EP

- (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): SIEMENS AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; Wittelsbacherplatz 2, 80333 München (DE).
- (72) Erfinder; und
- (75) Erfinder/Anmelder (mur für US): CZECH, Norbert [DE/DE]; Birkenallee 35, 46286 Dorsten (DE). JEUT-TER, Andre [DE/DE]; Buggenbeck 152, 45472 Mühlheim a.d. Ruhr (DE). KEMPSTER, Adrian [GB/GB]; "Greatwork" Winkwell Dock, Hemel Hempstead, Hertfordshire

HP1 2RZ (GB). REICHE, Ralph [DE/DE]; Bulgenbachweg 15, 13465 Berlin (DE). WILKENHÖNER, Rolf [DE/DE]; Kaiserin-Aug.-Allce 86b, 10589 Berlin (DE).

- (74) Gemeinsamer Vertreter: SIEMENS AKTIENGE-SELLSCHAFT; Postfach 22 16 34, 80506 München
- (81) Bestimmungsstaaten (national): CA, CN, JP, RU, UA,
- (84) Bestimmungsstaaten (regional): europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).

#### Erklärungen gemäß Regel 4.17:

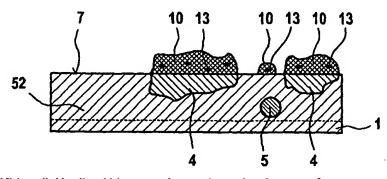
- hinsichtlich der Berechtigung des Anmelders, ein Patent zu beantragen und zu erhalten (Regel 4.17 Ziffer ii) für die folgenden Bestimmungsstaaten CA, CN, JP, RU, UA, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR)
- Erfindererklärung (Regel 4.17 Ziffer iv) nur für US

#### Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht
- mit geänderten Ansprüchen

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

- (54) Title: METHOD FOR REMOVING AT LEAST ONE AREA OF A LAYER OF A COMPONENT CONSISTING OF METAL OR A METAL COMPOUND
- (54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR ENTFERNUNG VON ZUMINDEST EINEM SCHICHTBEREICH EINES BAUTEILS AUS METALL ODER EINER METALLVERBINDUNG



(57) Abstract: The invention relates to a method for removing an area of a layer of a component consisting of metal or a metal compound. According to prior art, corrosion products of a component are removed in a first step by applying a molten mass or by heating in a voluminous powder bed. This requires high temperatures or a large amount of space. The inventive method for removing corrosion products of a component (1) is characterised in that a cleaning agent

(10) is applied locally, which removes the corrosion products by means of a gaseous reaction product.

(57) Zusammenfassung: Verfahren zur Entfernung eines Schichtbereichs eines Bauteils aus Metall oder einer MetallverbindungNach dem Stand der Technik werden Korrosionsprodukte eines Bauteils in einem ersten Arbeitsschritt durch Aufbringen einer Schmelze oder Erwärmen in einem voluminösen Pulverbett entfernt. Dies bedingt hohe Temperaturen oder einen bohen Platzverbrauch.Das erfindungsgemäße Verfahren zur Entfernung von Korrosi-onsprodukten eines Bauteils (1) besteht darin, ein Reinigungsmittel (10) lokal aufzutragen, das über ein gasförmiges Reaktionsprodukt zur Entfernung von Korrosionsprodukten führt.



Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

1

Verfahren zur Entfernung von zumindest einem Schichtbereich eines Bauteils aus Metall oder einer Metallverbindung

#### 5 Gebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Entfernung von einem Schichtbereich eines aus Metall oder einer Metallverbindung bestehenden Bauteils, bei der ein mehrkomponentiges

10 Reinigungsmittel auf einfache Art und Weise auf das Bauteil oder den Schichtbereich aufgebracht wird, wodurch sich nach einer Wärmebehandlung des Bauteils mit dem Reinigungsmittel der Schichtbereich leichter entfernen oder abtragen lässt.

15

20

#### Hintergrund zur Erfindung

In heutigen modernen Energieerzeugungsanlagen, wie z.B. Gasturbinenanlagen, spielt der Wirkungsgrad eine wichtige Rolle, weil dadurch die Kosten für den Betrieb der Gasturbinenanlagen reduziert werden können.

Eine Möglichkeit, den Wirkungsgrad zu erhöhen und damit die Betriebskosten zu reduzieren, besteht darin,

25 Einlasstemperaturen eines Verbrennungsgases innerhalb einer Gasturbine zu erhöhen.

Aus diesem Grunde wurden keramische Wärmedämmschichten entwickelt, die auf thermisch belasteten Bauteilen, bspw. aus

Superlegierungen, aufgebracht werden, die alleine den hohen Einlasstemperaturen auf Dauer nicht mehr standhalten könnten. Die keramische Wärmedämmschicht bietet den Vorteil einer hohen Temperaturresistenz aufgrund ihrer keramischen Eigenschaften und das metallische Substrat bietet den Vorteil der guten mechanischen Eigenschaften in diesem Verbund- oder Schichtsystem.

2

Typischerweise ist zwischen dem Substrat und der keramischen Wärmedämmschicht eine Haftvermittlungsschicht der Zusammensetzung MCrAlY (Hauptbestandteile) aufgebracht, wobei M bedeutet, dass ein Metall aus Nickel, Chrom oder Eisen verwendet wird.

5

10

15

20

25

30

35

Die Zusammensetzung dieser MCrAly-Schichten kann variieren, jedoch unterliegen alle MCrAly-Schichten trotz der aufliegenden Keramikschicht einer Korrosion durch Oxidation, Sulfidation, Nitridation oder anderen chemischen und/oder mechanischen Angriffen.

Die MCrAlY-Schicht degradiert dabei häufig in einem stärkeren Maße als das metallische Substrat, d.h. die Lebensdauer des Verbundsystems aus Substrat und Schicht wird bestimmt durch die Lebensdauer der MCrAlY-Schicht.

Die MCrAlY-Zwischenschicht ist nach längerem Einsatz nur noch bedingt funktionstüchtig, hingegen kann das Substrat noch voll funktionstüchtig sein.

Es besteht also der Bedarf, die im Einsatz degradierten Bauteile, bspw. Turbinenschaufeln, Leitschaufeln oder Brennkammerteile aufzuarbeiten, wobei die korrodierten Schichten oder Zonen der MCrAly-Schicht abgetragen werden müssen, um eventuell neue MCrAly-Schichten und/oder wiederum eine Wärmedämmschicht aufzubringen. Die Verwendung von vorhandenen, benutzten Substraten führt zu einer Kostenreduzierung beim Betrieb von Gasturbinenanlagen.

Dabei muss beachtet werden, dass das Design der Turbinenschaufel oder der Leitschaufel nicht verändert wird, d.h. dass ein gleichmässiger Oberflächenabtrag von Material erfolgt.

Weiterhin dürfen keine Korrosionsprodukte zurückbleiben, die bei einer neuen Beschichtung mit einer MCrAly-Schicht

3

und/oder einer keramischen Wärmedämmschicht eine Fehlerquelle bilden oder zu einer schlechten Haftung der Wärmedämmschicht führen.

5 Ein Verfahren zur Entfernung von Korrosionsprodukten ist aus der US-PS 6,217,668 bekannt. Bei diesem Verfahren wird das korrodierte Bauteil in einem großen Tiegel untergebracht, wobei das Bauteil in einem Pulverbett mit einer Aluminiumquelle angeordnet ist. Der Tiegel muss teilweise abgeschlossen und dann in einem Ofen erwärmt werden. Durch den Wärmeprozess wird dem korrodierten Bauteil Aluminium zugeführt, wodurch sich die Bereiche durch eine anschließende Säurebehandlung entfernen lassen, die sich vorher schlechter abtragen ließen, also eine höhere Abtragungsresistenz aufwiesen.

15

Für das Pulverbett wird viel Material benötigt und der Tiegel beansprucht viel Raum im Ofen während der Wärmebehandlung. Der Wärmeprozess dauert wegen der großen Wärmekapazität auch länger.

20

25

Ein weiteres Verfahren zur Entfernung von Oberflächenschichten von metallischen Beschichtungen ist aus der US-PS 6,036,995 bekannt. Bei diesem Verfahren wird die Aluminiumquelle durch eine Paste auf ein korrodiertes Bauteil aufgetragen. Das Bauteil mit der Paste muss jedoch erwärmt werden, bis das Aluminium schmilzt, so dass erst dann eine Diffusion von Aluminium in das Bauteil hinein stattfinden kann. Die geschmolzene Aluminiumschicht lässt sich schlecht entfernen, da sie sehr gut auf dem Bauteil haftet.

30

#### Beschreibung der Erfindung

Die Erfindung überwindet die beschriebenen Nachteile durch ein Verfahren wie es im Anspruch 1 beschrieben ist.

4

Das erfindungsgemäße Verfahren hat demgegenüber den Vorteil, dass auf einfache Art und Weise Schichtbereiche bspw. Korrosionsprodukte von Bauteilen entfernt werden.

Dabei ist es erstmals möglich, die Abscheidung von einem Imprägnierstoff aus der Gasphase in einem lokal kontrollierbaren Verfahren durchzuführen, so dass es trotz der gasförmigen Verbindung mit dem Imprägnierstoff nicht zu einer Imprägnation in Bereichen kommt, die unbehandelt bleiben sollen.

10

25

30

5

Durch die in den abhängigen Ansprüchen aufgeführten Verfahrensschritte sind vorteilhafte Weiterbildungen und Verbesserungen des im Anspruch 1 genannten Verfahrens möglich.

Vor dem Auftragen eines Reinigungsmittels, in einem Zwischenschritt des erfindungsgemäßen Verfahrens, auf das Bauteil oder den Schichtbereich ist es vorteilhaft, zumindest grob die Korrosionsprodukte oder andere Bereiche, wie z.B. eine Wärmedämmschicht einer Turbinenschaufel, abzutragen, weil dadurch die folgenden Verfahrensschritte erleichtert und zeitlich verkürzt und somit Kosten reduziert werden.

Die Abtragung kann durch mechanische Verfahren, z.B. Sandstrahlen, Wasserstrahlen, Trockeneisstrahlen, und/oder durch chemische Verfahren, z.B. eine Säurebehandlung, erfolgen:

Wenn das Reinigungsmittel auf dem Bauteil zumindest teilweise haftet, kann in vorteilhafter Art und Weise bspw. Vorder- und Rückseite des Bauteils gleichzeitig gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren von Korrosionsprodukten entfernt werden.

Die Haftung des Reinigungsmittels auf dem Bauteil kann auf vorteilhafte Weise dadurch erfolgen, dass das Reinigungsmittel eine pastenartige Konsistenz aufweist, indem beispielsweise das Reinigungsmittel einen Binder enthält.

10

15

20

30

5

Das Reinigungsmittel kann auch mit einer Trägerflüssigkeit mit oder ohne Binder vermischt sein und auf das Bauteil aufgepinselt werden oder das Bauteil wird durch Eintauchen in eine fließfähige Masse aus Flüssigkeit und Reinigungsmittel 5 mit dem Reinigungsmittel beschichtet.

Das Reinigungsmittel kann auch auf vorteilhafte Art und Weise nur lokal auf dem Bauteil aufgebracht werden, da Bereiche, die nicht korrodiert sind, keine Auftragung des Reinigungsmittels benötigen, wodurch Reinigungsmittel gespart werden kann.

So sind auch keine Masken mehr notwendig, um wie bei einer großflächigen Auftragung (Pulverbett, Plasmaspritzen, verlaufende Aluminiumschmelze) solche Bereiche zu schützen, in denen kein Reinigungsmittel aufgebracht werden muss.

Die Aufbringung des Reinigungsmittels erfolgt vorteilhafterweise in der Nähe der Korrosionsprodukte, weil dadurch die zumindest eine Komponente des Reinigungsmittels kurze Diffusionswege während der Wärmebehandlung hat.

Das Reinigungsmittel wird bspw. in einer dünnen Schicht auf das Bauteil aufgebracht, so dass gegenüber dem Einbetten des Bauteils in ein Pulverbett erheblich weniger Material verbraucht wird. Außerdem bedeutet die tiegellose Wärmebehandlung, dass in dem Ofen kein Platz durch die voluminösen Tiegel verbraucht wird, so dass mehr Bauteile in einem Ofenzyklus untergebracht werden können, was die Prozesskosten reduziert.

Der Wegfall und die Verringerung der Massen von Tiegeln bzw. Reinigungsmittel bedeutet, dass insgesamt deutlich weniger Masse erhitzt werden muss.

Durch ein Abtragungsverfahren, bspw. eine Säurebehandlung, wird die Oberfläche des unkorrodierten Bauteils gleichmäßig abgetragen. Die Korrosion erzeugt jedoch Bereiche des Bau-

6

teils und/oder Korrosionsprodukte, die sich durch die Säurebehandlung nicht mehr so leicht entfernen oder abtragen lassen, also abtragungsresistenter sind. Dies führt bei einer Säurebehandlung als Abtragungsverfahren zu einer ungewollten, ungleichmäßigen Abtragung an korrodierten oder degradierten Bauteilen.

Die durch die erfindungsgemäße Behandlung bewirkte Bildung zumindest einer Opferzone in dem abzutragenden Schichtbereich, d.h. den abtragungsresistenteren Bereichen des Bauteils führt dazu, dass die durch Degradation abtragungsresistenter gewordenen Bereiche sich wie Material des nicht degradierten Bauteils abtragen lassen bzw. die sowieso vorhandene hohe Abtragungsresistenz eines nicht degradierten Schichtbereichs erniedrigen.

10

15

Somit kann eine gleichmäßige Abtragung von korrodiertem und unkorrodiertem Material des Bauteils erfolgen.

- Die Opferzone weist bei MCrAlY-Schichten vorteilhafterweise eine metallische Imprägnierkomponente, vorteilhafterweise Aluminium, Aluminiumverbindung oder eine Aluminiumlegierung auf,
- Das Reinigungsmittel kann die Metallkomponente auf vorteilhafte Weise auch in Form eines Metallkomplexes enthalten. Somit entfällt beispielsweise das Mischen eines metallischen Pulvers mit einer Trägersubstanz oder dem Aktivierungsmittel.
- Die Imprägnierkomponente muss aus dem Reinigungsmittel heraus zumindest teilweise in das Bauteil diffundieren. Dies geschieht vorteilhafterweise dadurch, dass die Imprägnierkomponente gasförmig auf das Bauteil aufgebracht wird. Die gasförmige Verbindung entsteht durch eine Reaktion mit dem Aktivierungsmittel, wobei das Imprägniermittel vorteilhafterweise nicht aufgeschmolzen wird, wodurch die Prozesstemperaturen und damit Prozesskosten gesenkt werden.

7

Als billiges und einfach verfügbares Aktivierungsmittel verwendet man vorteilhafterweise Halogenverbindungen, z.B.

Ammoniumchlorid, das mit Aluminium Aluminiumchlorid bildet.

5

Die Bildung der gasförmigen Verbindung kann kontrolliert werden, indem man dem Reinigungsmittel vorteilhafterweise eine Trägersubstanz, bspw. Aluminiumoxid, beimischt, wodurch die Gasbildung kontrolliert und gleichmäßig wird.

Das Verfahren eignet sich vorteilhafterweise für Schichtsystem teme wie z.B. eine Turbinenschaufel, die ein Schichtsystem aus einem metallischen Substrat, einer MCrAlY-Schicht und einer darauf aufgebrachten keramischen Wärmedämmschicht aufweisen.

15

20

25

30

Korrosionsprodukte auf der MCrAlY-Schicht führen unterhalb der Korrosionsprodukte ( $Al_2\ O_3$ ), zu einer Verarmung an Aluminium in der MCrAlY-Schicht, die hierdurch resistenter gegen eine Säurebehandlung werden. Wenn das Reinigungsmittel als eine metallische Komponente Aluminium enthält, reichert sich Aluminium gemäss dem erfindungsgemäßen Verfahren aber wieder in den bisherigen Aluminium-verarmten Gebieten der MCrAlY-Schicht an, so dass sich dann durch eine Säurebehandlung diese Bereiche wie die MCrAlY-Schicht auflösen, wodurch die auf diesen Bereichen befindlichen Korrosionsprodukte mit abgelöst werden.

Durch das erfindungsgemäße Verfahren können auf vorteilhafte Art und Weise abtragungsresistente Schichtbereiche entfernt werden, oder degradierte Bereiche, wie z.B. Bereiche, die Korrosionsprodukte enthalten, die eine Schicht auf dem korrodierten Bauteil bilden, aber auch Korrosionsprodukte, die sich unterhalb der Oberfläche des korrodierten Bauteils befinden.

35

Nach einer gewissen Zeit der Wärmebehandlung ist der Bereich des Reinigungsmittels, der auf dem Bauteil nahe der Oberflä-

8

che des Bauteils angeordnet ist, verarmt an der zumindest einen Imprägnierkomponente. Die Wärmebehandlung ist damit beendet, wenn die Opferzonen groß genug sind, d.h. im Falle der MCrAlY-Schicht die an Aluminium verarmten Gebiete ausreichend wieder mit Aluminium angereichert sind. Wenn das noch nicht der Fall ist, kann das Reinigungsmittel entfernt werden und das Bauteil kann dann einer Thermobehandlung unterzogen werden, wobei man vorteilhafterweise die Imprägnierkomponente des Reinigungsmittels, die bereits in dem Bauteil durch Diffusion vorhanden ist, durch Diffusion tiefer in das Bauteil eindringen lässt und so die Opferzone oder Opferschicht auf vorteilhafte Art und Weise in der Tiefe vergrößert.

15 Eine optimale Temperatur der Thermobehandlung liegt oberhalb der Temperatur der Wärmebehandlung bis zur Lösungsglühtemperatur des Bauteils.

In den Figuren sind Ausführungsbeispiele des erfindungsge-20 mäßen Verfahrens dargestellt.

Es zeigen

25

Figur 1 ein korrodiertes metallisches Bauteil,

Figur 2 ein Bauteil, bei dem eine Reinigungspaste aufgetragen ist, die eine metallische Komponente enthält, die durch einen

weiteren Verfahrensschritt in den korrodierten Bereich (Fig.

3) eindringt und erst so ein Ablösen des korrodierten Bereichs des Bauteils ermöglicht (Fig. 4),

Figur 5, 6 zeigt ein Schichtsystem, bei dem eine Schicht

30 korrodierte Bereiche aufweist,

Figur 7 zeigt ein Schichtsystem, Figur 8 degradierte Bereiche einer Schicht des Schichtsystems, die mittels des erfindungsgemäßen Verfahrens entfernt werden (Fig. 9), Figur 10 zeigt ein Substrat mit einem degradierten Bereich,

das mittels des erfindungsgemäßen Verfahrens entfernt wird (Fig. 11), und

Figur 12 zeigt ein Schichtsystem mit einer Chromschicht, die

WO 03/029521

9

PCT/EP02/05490

mittels des erfindungsgemäßen Verfahrens entfernt wird (Fig. 13).

#### 5 Beschreibung der Ausführungsbeispiele

Figur 1 zeigt ein Bauteil 1 aus Metall, einer Metalllegierung oder aus einer Metallverbindung, das an einer Oberfläche 7 äußere Korrosionsprodukte 4 und/oder im Innern des Bauteils 1 innere Korrosionsprodukte 5 aufweist, die beispielsweise in getrennt voneinander ausgebildeten Gebieten vorhanden sind. Die Korrosionsprodukte 4 können auch zusammenhängend, oder auf der ganzen Oberfläche 7 vorhanden sein, also eine Korrosionsschicht bilden.

15

20

10

Das Bauteil 1 kann massiv oder eine Schicht oder ein Bereich eines Verbund- oder Schichtsystems 16 sein (Fig. 5, 6). Die Korrosionsprodukte 4, 5 haben sich während des Einsatzes des Bauteils 1 gebildet und sind für den weiteren Einsatz des Bauteils 1 unerwünscht und müssen entfernt werden. Dies geschieht häufig durch eine Behandlung in einem Säurebad.

Es kommt jedoch vor, dass das Material des Bauteils 1, degradierte Bereiche und die Korrosionsprodukte 4, 5 ein unterschiedliches Reaktionsvermögen in dem Säurebad aufweisen. Das unterschiedliche Auflösungsverhalten im Säurebad ist verursacht durch das unterschiedliche Auflösungsverhalten der Korrosionsprodukte 4, 5 oder weil eine ursprüngliche Zusammensetzung des Materials des Bauteils 1 sich verändert hat (Fig. 5, 6), z.B. weil das Korrosionsprodukt 4, 5 einem Bereich des Bauteils 1 im Bereich um das Korrosionsprodukt 4, 5, dem sogenannten Verarmungsgebiet, eine Komponente entzieht. Daher kommt es zu einem ungleichmäßigen Abtrag oder zu keinem Abtrag der Korrosionsprodukte bzw. dem Material im Verarmungsgebiet.

WO 03/029521

PCT/EP02/05490

10

Das erfindungsgemäße Verfahren ermöglicht es, die Korrosionsprodukte vollständig und gleichmäßig mit dem Material des Bauteils 1 zu entfernen.

- Dabei kann bspw. in einem ersten Verfahrensschritt eine grobe Abtragung der Korrosionsprodukte oder anderer Bereiche durch mechanische Verfahren, wie z.B. Sandstrahlen, und/oder chemische Mittel, wie z.B. Säurebad, erfolgen.
- In einem weiteren Verfahrensschritt wird ein mehrkomponentiges Reinigungsmittel 10 auf das korrodierte Bauteil 1, insbesondere in den Bereichen mit den Korrosionsprodukten 4, 5 aufgetragen, die in diesem Beispiel die abtragungsresistenteren Bereiche darstellen (Fig. 2), also den Schichtbereich 52.
  Der abzutragende Schichtbereich 52 ist durch eine gestrichelte Linie gekennzeichnet und umfasst alle Korrosionsprodukte 4, 5.
- Das Reinigungsmittel 10 enthält zumindest eine Imprägnierkom20 ponente 13, die bei einer Wärmebehandlung mit zumindest einer
  Aktivierungskomponente des Reinigungsmittels 10 zu zumindest
  einer gasförmigen Verbindung reagiert.
- Durch die gasförmige Verbindung wird die Imprägnierkomponente
  13 mit dem Bauteil 1 in Kontakt gebracht oder schlägt sich
  dort nieder und bildet dort in dem Material des Bauteils 1
  bspw. eine Imprägnierschicht. Aus dieser Imprägnierschicht
  oder direkt aus der gasförmigen Verbindung diffundiert das
  Imprägniermittel in die Bereiche mit den Korrosionsprodukten
  4, 5 ein. Die Imprägnierkomponente 13 ist dann zumindest
  teilweise in den Bereichen mit den Korrosionsprodukten 4, 5
  vorhanden.

Der so gebildete Bereich, die sogenannte Opferzone 25 (Fig. 3), kann zusammen mit dem Material des Bauteils 1, beispielsweise durch ein Säurebad, in gleichmäßiger Abtragung entfernt werden. Ein abzutragender Schichtbereich 52 ist

11

durch eine gestrichelt gezeichnete Linie gekennzeichnet. Der abzutragende Schichtbereich 52 umfasst alle Korrosionsprodukte, kann aber auch tiefer als das tiefste Korrosionsprodukt 5 vorhanden sein.

5

20

Durch die Säurebehandlung verringert sich eine Dicke des Bauteils 1, von einer Dicke d (Fig. 3) zu einer kleineren Dicke d' (Fig. 4).

10 Figur 4 zeigt ein Bauteil 1 ohne innere und äußere Korrosionsprodukte 4, 5 aufgrund der Behandlung gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren.

Die Wahl des Materials der zumindest einen Imprägnierkompo-15 nente hängt von der Zusammensetzung des Materials des Bauteils 1 und/oder der Korrosionsprodukte 4, 5 ab.

Die Aktivierungskomponente hat die Aufgabe, die Imprägnierkomponente auf die Oberfläche 7 des Teils zu bringen. Dies geschieht dadurch, dass die Aktivierungskomponente mit der Imprägnierkomponente eine gasförmige Verbindung bilden kann, die sich auf der Oberfläche 7 des Bauteils 1 abscheiden kann. Hierzu kommen z.B. Halogenverbindungen in Betracht.

- 25 Bezüglich des Verfahrens zu der Auftragung des Reinigungsmittels wird auf die US-PS 6,217,668 verwiesen, die ausdrücklich Teil dieser Offenbarung sein soll.
- 30 Figur 5 zeigt als ein Bauteil 1 ein Schichtsystem 16, das beispielsweise durch eine Turbinenschaufel oder Leitschaufel gebildet ist.

Das Schichtsystem 16 besteht in diesem Fall aus einem Sub-35 3strat 19, beispielsweise einer Superlegierung, bspw. der Basis-Zusammensetzung Ni<sub>3</sub>Al. Auf dem Substrat 19 ist eine Schicht 22 aufgebracht, beispielsweise mit der

12

Zusammensetzung MCrAlY, wobei M für ein chemisches Element Cr, Ni oder Fe steht. Diese sogenannte MCrAlY-Schicht bildet eine Korrosionschutzschicht, die auch als Haftvermittlungsschicht für eine nicht dargestellte auf der Schicht 22 aufgebrachte keramische Wärmedämmschicht fungieren kann.

Während des Einsatzes des Schichtsystems 16 kommt es bspw. zur Oxidation, Nitridation oder Sulfidation, d.h. Degradation 10 der MCrAlY-Schicht 22, so dass sich in der Schicht 22 Bereiche mit Korrosionsprodukten 4, 5 (nicht gezeigt) bilden.

Die Korrosionsprodukte 4, 5 bilden eine zumindest teilweise vorhandene Schicht in oder auf oder unter der Oberfläche 7 des Bauteils 16.

15

Diese Korrosionsprodukte 4, beispielsweise Aluminiumoxid oder andere Aluminiumverbindungen, entziehen der MCrAlY-Schicht 22 Aluminium, so dass sich in der Umgebung des Bereichs mit den Korrosionsprodukten 4, hauptsächlich unter den Korrosionsprodukten, d.h. in Richtung des Substrats 19, zumindest eine Opferzone 25 an Aluminium-verarmten MCrAlY ausbildet. Diese verarmten Gebiete stellen in diesem Beispiel den abtragungsresistenteren Bereich dar, also den Schichtbereich 52. Der abzutragende Schichtbereich 52 ist durch eine gestrichelte Linie gekennzeichnet und umfasst alle Korrosionsprodukte 4, 5 oder die gesamte Schicht 22.

30 Die MCrAlY-Schicht kann auch an Chrom (Cr) verarmen, so dass die Imprägnierkomponente 13 bspw. die Elemente Al und/oder Cr aufweist.

Die Imprägnierkomponente 13 kann auch andere Metalle, z.B.

Cobalt, oder Elemente oder Kombinationen daraus enthalten.

WO 03/029521

13

Sowohl die Korrosionsprodukte 4 als auch die Opferzone 25 weisen im Säurebad gegenüber dem Material der Schicht 22, also dem MCrAly, eine höhere Säureresistenz auf.

In einem ersten Verfahrensschritt kann eine grobe Abtragung der keramischen Wärmedämmschicht, der Korrosionsprodukte oder von anderen Bereichen durch mechanische Verfahren, wie z.B. Sandstrahlen, und/oder chemische Mittel, wie z.B. Säurebad, erfolgen.

10

15

Durch das Aufbringen des Reinigungsmittels 10 mit der Metall-komponente 13 und der anschließenden Erwärmung diffundiert die Metallkomponente 13, die in diesem Beispiel Aluminium enthält, sowohl in die Bereiche mit den Korrosionsprodukten 4 als auch in die Opferzonen 25 ein, so dass dort die zumindest eine Metallkomponente 13 vorhanden ist. Erst durch die Anreicherung mit der Metallkomponente 13 kann bei einer Säurebadbehandlung des Schichtsystems 16 eine bestimmte Schichtdicke der Schicht 22 (MCrAlY) gleichmäßig abgetragen werden.

20

Das Reinigungsmittel 10 kann auch mehrere metallische Komponenten 13 (Al, Cr) aufweisen, wenn das für die Zusammensetzung der Korrosionsprodukte oder der verarmten Opferzonen 25 erforderlich ist.

25

Die metallische Komponente 13 ist bspw. mit zumindest einer Trägersubstanz, beispielsweise Aluminiumoxid oder Aluminiumsilikat, vermischt. Das Reinigungsmittel 10 kann die metallische Komponente 13 auch in Form eines Metallkomplexes enthalten.

30 ten.

Ebenso weist das Reinigungsmittel 10 zumindest ein Aktivierungsmittel, bspw. eine Halogenverbindung, beispielsweise in Form von Ammoniumchlorid ( $NH_4Cl$ ) auf.

35

Bei der Wärmebehandlung des Teils 1 mit dem Reinigungsmittel 10 reagiert das Aluminium als Metallkomponente 13 mit der Ha-

14

logenverbindung zu einer gasförmigen Verbindung. Dies ist im Beispiel von Ammoniumchlorid Aluminiumchlorid. Die gasförmige Verbindung dringt in die zumindest eine Opferzone 25 ein bzw. ermöglicht es, das Aluminium in das Bauteil 1 hineinzudiffundieren, indem es bspw. eine Imprägnierschicht bildet (Fig. 6). Daher muss die Metallkomponente 13 nicht aufgeschmolzen werden. Es kann aber auch sein, dass sich die gasförmige Verbindung erst bei Temperaturen bildet, die oberhalb des Schmelzpunktes der zumindest einen Imprägnierkomponente liegt, da bspw. eine Sublimation auftritt.

5

10

15

Im Beispiel von Aluminiumfluorid ist die Imprägnierkomponente 13 und die Aktivierungskomponente in einer Verbindung (z.B.  $AlF_3$ ) enthalten. Bei der Wärmebehandlung bildet sich eine gasförmige Verbindung Aluminiumfluorid (AlF).

Die Wärmebehandlung kann im Vakuum oder in den Schutzgasen Wasserstoff und/oder Argon durchgeführt werden.

Das Reinigungsmittel 10 kann neben der Metallkomponente 13, der Trägersubstanz und dem Aktivierungsmittel noch einen bspw. organischen Binder (Carboxyl Methacrylat, Carboxyl Methylcellulose oder ähnliche Verbindungen) aufweisen, so dass das Reinigungsmittel 10 eine pastenartige oder schlammartige Konsistenz aufweist, das sich so auf das korrodierte Bauteil 1 gut auftragen lässt und aufgrund des Binders auf dem Bauteil 1, 16 haften kann.

Es kann mit einer Flüssigkeit auch eine gießfähige Masse des Reinigungsmittels erstellt werden, in der das Bauteil 1 eingetaucht wird, wobei das Reinigungsmittel 10 auf der Oberfläche 7 des Bauteils 1 nach dem Vertrocknen der Flüssigkeit haften bleibt.

35 Die Erfindung ist nicht beschränkt auf die genannten Auftragungsverfahren. WO 03/029521

PCT/EP02/05490

15

Nach einer bestimmten Wärmebehandlungsdauer des Bauteils 1 mit dem Reinigungsmittel 10 verringert sich die Konzentration der Metallkomponente 13 in dem der Oberfläche 7 zugewandten Bereich des Reinigungsmittels 10. Aus diesem Bereich kann nur noch geringfügig eine Metallkomponente 13 oder im Extremfall keine Metallkomponente 13 mehr in das Bauteil 1 diffundieren. Ein weiteres, gewünschtes tieferes Eindringen der Metallkomponente 13 in die Tiefe des Materials 1 findet nur durch weitere Diffusion der bereits eindiffundierten 10 Metallkomponente 13 statt. Jedoch würde ein längeres Halten des Bauteils 1 bei erhöhter Temperatur dazu führen, dass von einer Oberfläche 11 des Reinigungsmittels 10 die Metallkomponente 13 über die gasförmige Verbindung zu Oberflächenbereichen 8 des Bauteils 1 gelangt, auf denen kein 15 Reinigungsmittel 10 aufgetragen war und auch kein Eindringen der metallischen Komponente 13 oder der Reaktionsprodukte erwünscht ist.

Daher wird das Reinigungsmittel 10 in diesem Fall nach einer gewissen Dauer der Wärmebehandlung entfernt und es findet lediglich ein weiteres, gewünschtes Eindringen der Metallkomponente 13 in die Tiefe des Materials 1 durch Diffusion der bereits in das Bauteil 1 eindiffundierten metallischen Komponente 13 aufgrund einer Thermobehandlung des Bauteils 1 ohne Reinigungsmittel 10 statt. Die Thermobehandlung wird bspw. durch ein Lösungsglühen des Bauteils 1 ermöglicht.

Die Entfernung des Reinigungsmittels 1 bereitet keine Prob-30 leme, da die metallische Komponente 13 nicht aufgeschmolzen ist.

Das Reinigungsmittel 10 kann lokal, insbesondere über den abtragungsresistenteren Bereichen, großflächig oder ganz auf das Bauteil 1, 16 aufgebracht sein.

Parameterbeispiel:

16

Schichtmaterial: MCrAlY,

Tiefe der Korrosionsprodukte in der Schicht:  $150\mu m$  (verarmter Al-Bereich),

Aufbringen des Reinigungsmittel 10 ergibt eine Opferzone 25 bis in eine Tiefe von 80µm bei einer Wärmebehandlung bei 925°C und 2h Dauer,

nach Entfernen des Reinigungsmittels findet eine Thermobehandlung bei 1120°C für höchstens 20h statt: Opferzone 25 hat eine Tiefe von 150µm.

10

Die Dauer der Thermobehandlung bzw. die Temperatur kann anhand von Kalibrierungskurven (Diffusionstiefe in Abhängigkeit von Zeit und Temperatur) der räumlichen Ausdehnung der Korrosionsprodukte im Bauteil angepasst werden.

15

20

Nach der Aufbringung des Reinigungsmittels 10 kann vor der Erwärmung eine Maskenschicht aufgebracht werden, die verhindert, dass von der Oberfläche 11 des Reinigungsmittels 10 die metallische Komponente 13 zu Oberflächen 8 des Bauteils 1 gelangt, auf denen kein Reinigungsmittel aufgetragen war und auch kein Eindringen der metallischen Komponente 13 erwünscht ist. So kann das Reinigungsmittel 10 auf dem Bauteil 1 verbleiben und trotzdem eine Wärmebehandlung durchgeführt werden, um oben beschriebenen Effekt zu erreichen.

25

Die Erfindung ist nicht beschränkt auf Teile von Gasturbinen, sondern funktioniert auch bei Bauteilen, die zumindest eine Schicht, bspw. eine Oxidationsschutzschicht, Säureschutzschicht oder Korrosionsschutzschicht aufweisen.

30

Ebenso ist die Erfindung nicht beschränkt auf Bauteile, die keine Schichten aufweisen, deren Korrosionsprodukte aber entfernt werden müssen, wie z.B. bei Reaktionsgefäßen in der chemischen Industrie.

17

Figur 7 zeigt ein Schichtsystem 16, das aus einem Substrat 19, beispielsweise einer Nickel-Basis-Superlegierung, einer Zwischenschicht, insbesondere einer MCrAly-Schicht 28, und einer äußeren Wärmedämmschicht 31 besteht.

Das Schichtsystem 16 war im Einsatz mechanischen und thermischen Belastungen ausgesetzt und soll für einen erneuten Einsatz wieder hergestellt werden (Refurbishment). Dabei wird die Wärmedämmschicht 31 beispielsweise durch Sandstrahlen entfernt. Dies kann auf einfache Art und Weise mit mechanischen Mitteln erfolgen, da es sich bei den Wärmedämmschichten 31 meistens um keramische, d.h. spröde Schichten handelt. Die zumindest eine Zwischenschicht 28 ist metallisch und lässt sich schwieriger mit mechanischen Mitteln entfernen.

15

Die Figur 8 zeigt das Schichtsystem 16, bei der die Wärmedämmschicht 31 schon entfernt ist und die Zwischenschicht 28 vergrößert dargestellt ist. Die Zwischenschicht 28 ist degradiert. Degradation bedeutet in dem Fall, dass sich Korrosionsprodukte, d.h. Oxide, Nitride und Sulfide gebildet haben oder dass eine Phasensegregation stattgefunden hat, beispielsweise die Koagulation von Aluminiumphasen 43 oder eine Veränderung des Konzentrationsgefüges aufgrund von Diffusionen.

Dabei sieht die Zwischenschicht 28 aber nicht notwendigerweise wie folgt aus: In einer ersten Zone 34, auf der die Wärmedämmschicht 31 aufgebracht war, sind äußere 4 und innere Korrosionsprodukte 5 vorhanden, die durch Kontakt und Reaktion mit einem reaktiven Medium entstanden sind.

30

In einer zweiten Zone 37, die sich in Richtung des Substrats 19 an die erste Zone 34 anschließt, sind beispielsweise keine Korrosionsprodukte vorhanden, aber durch die durch thermische Belastung bedingte Diffusion haben sich Aluminium oder

35 Aluminiumphasen oder sonstige Elemente koaguliert.

WO 03/029521

18

An die zweite Zone 37 schließt sich eine dritte Zone 40 an, die sich zwischen dem Substrat 19 und der zweiten Zone 37 befindet. In der dritten Zone 40 hat sich die Konzentration der Zwischenschicht 28 ausgehend von ihrer

Anfangszusammensetzung aufgrund von Diffusion von Elementen in das Substrat 19 verändert. Dies ist im Falle einer MCrAlY-Zwischenschicht 28 und einer Ni-Al-Superlegierung als Substrat 19 beispielsweise Aluminium, das in der MCrAlY-Schicht in höherer Konzentration als in dem Substrat 19

vorhanden ist und daher aufgrund des

Konzentrationsunterschiedes in das Substrat hineindiffundiert. So ist bspw. die gesamte Zwischenschicht 28 degradiert, die den abzutragenden Schichtbereich 52 darstellt.

15

20

25

10

Es kann aber auch sein, dass nur die erste Zone und die zweite Zone 34, 37 degradiert sind und die dritte Zone 40 keinerlei Degradationserscheinungen aufzeigt. Trotzdem kann auch die dritte Zone 40 durch Imprägnierung mir dem Imprägnierungsmittel 13 zum Teil einer Opferzone 25 gemacht und abgetragen werden.

Mittels des in Figuren 1 bis 6 beschriebenen erfindungsgemäßen Verfahren wird die gesamte Zwischenschicht 28 entfernt, indem das Imprägniermittel 13 in die gesamte Zwischenschicht 28 bis zum Substrat 19 hineindiffundiert (Fig. 9). Die Abtragung der Zwischenschicht 28 erfolgt wie schon weiter oben beschrieben.

30

35

Figur 10 zeigt ein Substrat 19, beispielsweise eine Nickel-Basis-Superlegierung einer Turbinenschaufel, die durch den Einsatz in einem degradierten oberflächennahen Bereich 46 degradiert ist, der den abzutragenden Schichtbereich 52 darstellt. Der degradierte Bereich 46 ist beispielsweise durch Korrosion oder durch Hineindiffusion von Elementen in das Substrat 19 oder Wegdiffusion von Elementen aus dem

19

Substrat 19 in darauf aufliegenden Schichten oder Schichtbereichen des Substrats entstanden.

Mittels des erfindungsgemäßen Verfahrens wird ein

Imprägniermittel 13 in den degradierten Bereich 46
eingebracht, so dass der degradierte Bereich 46 zu einer
Opferzone 25 wird und sich vollkommen und einfacher entfernen
lässt (Fig. 11). Der abzutragende Schichtbereich 52 umfasst
zumindest den degradierten Bereich kann aber auch vergrössert
werden.

Die Schichten, die mit dem Verfahren entfernt werden können, müssen nicht notwendigerweise degradiert sein. So zeigt Figur 12 ein Schichtsystem 16, dass aus einem Substrat 19 und einer bspw. nicht degradierten Chromschicht 49 besteht, die den abzutragenden Schichtbereich 52 darstellt, da eine chromhaltige oder eine Chromschicht 49 eine hohe Abtragungsresistenz gegenüber chemischen Abtragungsverfahren 20 aufweist.

Das Anwendungsbeispiel ist jedoch nicht auf eine Chromschicht beschränkt bzw. die Chromschicht kann auch bspw. durch Korrosion degradiert sein. Die Schicht 49 lässt sich mit den üblichen Entfernungsmethoden wie z.B. Säurestrippen schlecht entfernen.

25

30

35

Mit Hilfe des erfindungsgemäßen Verfahrens lässt man das Imprägniermittel 13 in die Schicht 49 eindringen, wodurch sich die Schicht 49 mit den üblichen Verfahren, beispielsweise dem Säurestrippen leichter entfernen lässt (Fig. 13), da die Abtragungsresistenz verringert worden ist.

Wenn das Substrat 19 ebenfalls teilweise degradiert ist, kann durch die Wärmebehandlung die Imprägnierkomponente 13 in das Substrat eindringen oder man vergrössert die Opferzone 25 durch eine Erweiterungszone 54 während der Thermobehandlung aufgrund von Diffusion.

20

#### Patentansprüche

 Verfahren zur Entfernung von zumindest einem Schichtbereich (52) eines Bauteils (1) aus Metall und/oder aus zumindest einer Metallverbindung,

das folgende Schritte umfasst:

Aufbringung eines mehrkomponentigen Reinigungsmittels (10)

auf das Bauteil (1),

wobei das Reinigungsmittel (10) zumindest eine Imprägnierkomponente (13), die in den Schichtbereich (52) des

Bauteils (1) diffundieren kann, und zumindest eine
Aktivierungskomponente enthält,

15

20

25

5

Wärmebehandlung des Bauteils (1) mit dem Reinigungsmittel (10) so, dass die zumindest eine Imprägnierkomponente (13) und die

zumindest eine Aktivierungskomponente zumindest eine gasförmige Verbindung bilden,

Bildung von zumindest einer Opferzone (25) zumindest teilweise in dem abzutragenden Schichtbereich (52) des
Bauteils (1) aufgrund der Wärmebehandlung, indem die
zumindest eine gasförmige Verbindung in Kontakt mit dem
Bauteil (1) kommt,
wodurch die Abtragungsresistenz der bisherigen abtragungsresistenteren Schichtbereiche zumindest verringert wird,

Abtragung des abzutragenden Schichtbereichs (52) mit der zumindest einen Opferzone (25).

WO 03/029521

21

2. Verfahren nach Anspruch 1,
 d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , dass
 das Reinigungsmittel (10) auf dem Bauteil (1) zumindest
 teilweise haftet.

5

10

- 3. Verfahren nach Anspruch 1, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , dass die zumindest eine Opferzone (25) zumindest teilweise durch Bereiche des Bauteils (1) gebildet wird, die die zumindest eine Imprägnierkomponente (13) aufweisen.
- Verfahren nach Anspruch 1,
   d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , dass
   das Reinigungsmittel (10) als zumindest eine
   Imprägnierkomponente (13) zumindest eine Metallkomponente
   (13) aus einem Metall oder einer Metalllegierung oder eine
   metallhaltige Komponente (13) aufweist.
- dadurch gekennzeichnet, dass die zumindest eine Imprägnierkomponente (13) unmittelbar aus der Gasphase oder nach Abscheiden auf dem Bauteil (1)
- aus der Gasphase oder nach Abscheiden auf dem Bauteil (
  durch Diffusion in das Bauteil (1) eindringt.

5. Verfahren nach Anspruch 1,

- 6. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Temperatur bei der Wärmebehandlung des Bauteils (1) mit dem Reinigungsmittel (10) unterhalb des niedrigsten Schmelzpunkts der zumindest einen Imprägnierkomponente (13) liegt.
- 7. Verfahren nach Anspruch 1,
  d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , dass
  das Reinigungsmittel (10) als zumindest eine
  Aktivierungskomponente eine Halogenverbindung enthält.

Ĺ

22

8. Verfahren nach Anspruch 4,
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , dass
die Metallkomponente (13) aus Aluminium ist oder die
metallhaltige Komponente (13) Aluminium enthält.

5

9. Verfahren nach Anspruch 1 oder 3, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , dass die zumindest eine Opferzone (25) zumindest teilweise Aluminium oder Aluminiumverbindungen aufweist.

10

10. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1, 2, 4 oder 7, dadurch gekennzeich net, dass das Reinigungsmittel (10) als weitere Komponente zumindest eine Trägersubstanz aufweist.

15

- 11. Verfahren nach Anspruch 10,
   d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , dass
   die Trägersubstanz Aluminiumoxid ist.
- 20 12. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1, 2, 4, 7 oder 10, d a d u r c h gekennzeichnet , dass das Reinigungsmittel (10) nur lokal auf einer Oberfläche (7) des Bauteils (1) aufgebracht ist.
- 25 13. Verfahren nach Anspruch 1, 2 oder 12,
  d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , dass
  das Reinigungsmittel (10) eine pastenartige Konsistenz
  aufweist.
- 30 14. Verfahren nach Anspruch 1, 2 oder 13,
  d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , dass
  das Reinigungsmittel (10) als eine weitere Komponente
  zumindest einen Binder zur Herstellung der pastenartigen
  Konsistenz des Reinigungsmittels (10) aufweist.

23

- 15. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass
- das Bauteil (1) ein Schichtsystem (16) mit zumindest einer

  Schicht (22), insbesondere eine beschichtete

  Turbinenschaufel, ist,

  wobei der abzutragende Schichtbereich (52) der Schicht

  (22) entspricht.
- 10 16. Verfahren nach Anspruch 15,
  dadurch gekennzeichnet, dass
  die Schicht (22) eine MCrAlY-Schicht ist.
- 17. Verfahren nach Anspruch 1, 2, 12 oder 15,
  15 dadurch gekennzeichnet, dass äußere Korrosionsprodukte (4) in der Oberfläche (7) des Bauteils (1, 16) entfernt werden.
- 18. Verfahren nach Anspruch 1, 2, 12 oder 15,
  20 dadurch gekennzeichnet, dass innere Korrosionsprodukte (5) unterhalb der Oberfläche (7) des Bauteils (1, 16) entfernt werden.
- 19. Verfahren nach Anspruch 1, 2 oder 12,
  25 dadurch gekennzeichnet, dass in einem Zwischenschritt das Reinigungsmittel (10) nach der Wärmebehandlung entfernt wird.
- 20. Verfahren nach Anspruch 19,
  30 dadurch gekennzeichnet, dass in einem Zwischenschritt die zumindest eine Opferzone (25) in der Tiefe des Bauteils (1) durch eine Thermobehandlung vergrößert wird.

24

21. Verfahren nach Anspruch 20,
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , dass
die Temperatur der Thermobehandlung zumindest teilweise
oberhalb der Temperatur der Wärmebehandlung liegt.

5

22. Verfahren nach Anspruch 4 oder 21, dadurch gekennzeichnet, dass die Temperatur der Thermobehandlung ein Lösungsglühen des Bauteils (1) ermöglicht.

10

15

- 23. Verfahren nach Anspruch 1 oder 12,
  d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , dass
  das Reinigungsmittel (10) auf die Oberfläche (7) des
  Bauteils (1) im Bereich von Korrosionsprodukten (4, 5)
  aufgetragen wird.
- 24. Verfahren nach Anspruch 1, 5 oder 6,
  d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , dass
  die gasförmige Verbindung eine Imprägnierschicht in dem
  Bauteil (1) erzeugt, die zumindest teilweise aus der
  zumindest einen Imprägnierkomponente (13) besteht.
- 25. Verfahren nach Anspruch 1,
  d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, dass
  der Schichtbereich (52) Korrosionsprodukte (4, 5) enthält.
- 27. Verfahren nach Anspruch 1,
  d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, dass
  der Schichtbereich (52) zumindest bereichsweise degradiert
  ist durch Diffusion von chemischen Elementen aus oder in
  den Schichtbereich (52).

25

28. Verfahren nach Anspruch 1,
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, dass
5 der Schichtbereich (52) eine Chrom- oder chromhaltige Schicht ist.

26

## GEÄNDERTE ANSPRÜCHE beim Internationalen Büro am 25 Oktober 2002 (25.10.02) eingegangen: ursprünglicher Anspruch 1 durch geänderten Anspruch 1 ersetzt (1 Seite) \*

1. Verfahren zur Entfernung von zumindest einem Schichtbereich (52) eines Bauteils (1) aus Metall und/oder aus zumindest einer Metallverbindung,

das folgende Schritte umfasst:

lokale Aufbringung eines mehrkomponentigen Reinigungsmittels

(10) auf einer Oberfläche des korrodierten Bauteils (1),
wobei das Reinigungsmittel (10) zumindest eine Imprägnierkomponente (13), die in den Schichtbereich (52) des Bauteils
(1) diffundieren kann, und zumindest eine
Aktivierungskomponente enthält,

15

20

25

Wärmebehandlung des Bauteils (1) mit dem Reinigungsmittel (10) so,

dass die zumindest eine Imprägnierkomponente (13) und die zumindest eine Aktivierungskomponente zumindest eine gasförmige Verbindung bilden,

Bildung von zumindest einer Opferzone (25) zumindest teilweise in dem abzutragenden Schichtbereich (52) des Bauteils (1) aufgrund der Wärmebehandlung, indem die zumindest eine gasförmige Verbindung in Kontakt mit dem Bauteil (1) kommt, wodurch die Abtragungsresistenz der bisherigen abtragungsresistenteren Bereiche zumindest verringert wird,

Abtragung der abzutragenden Schicht (52) mit der zumindest 30 einen Opferzone (25).

1/4

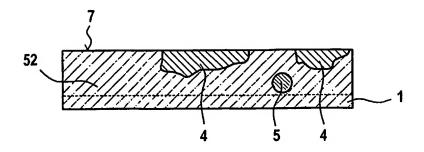


FIG 1

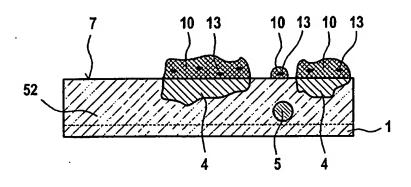


FIG 2

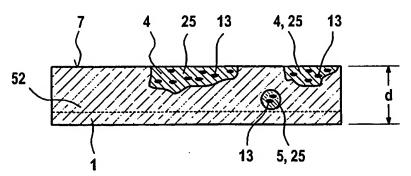
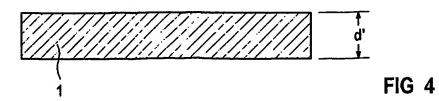


FIG 3



2/4

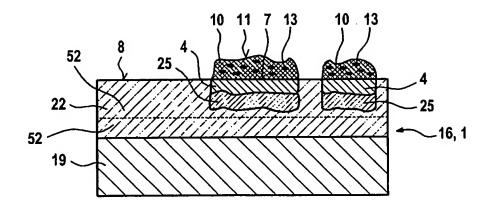


FIG 5

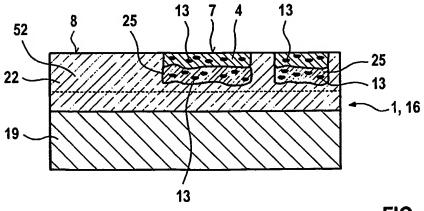
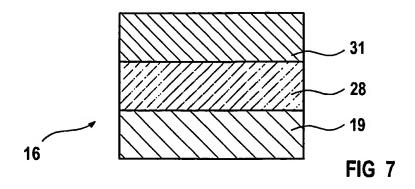
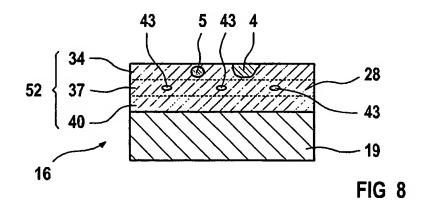
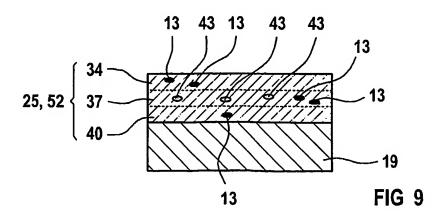


FIG 6

3/4



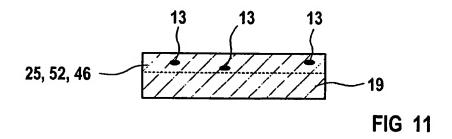


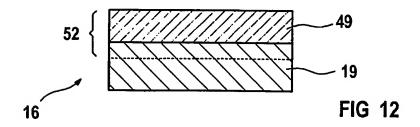


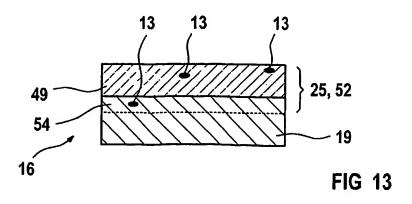
4/4



FIG 10







#### INTERNATIONAL SEARCH REPORT

tr ational Application No PCT/EP 02/05490

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C23G5/00 C23C10/60 C23F4/00 F01D5/00 C23C10/04
B23P6/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

#### B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 7 C236 C23C C23F F01D B23P

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, COMPENDEX

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 6 217 668 B1 (CZECH NORBERT ET AL) 17 April 2001 (2001-04-17) cited in the application column 4, line 1 -column 6, line 28; claims; example 5 column 7, line 60 -column 8, line 14	1-28
X	US 6 042 879 A (SIMARD DALE A ET AL) 28 March 2000 (2000-03-28) column 4, line 63 -column 6, line 9; claims	1–28
A	US 4 004 047 A (GRISIK JOHN J) 18 January 1977 (1977-01-18) claims 	1-28

Further documents are listed in the continuation of box C.	Patent family members are listed in annex.
Special categories of cited documents:  A' document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance  E' earlier document but published on or after the international filing date  L' document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)  O' document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means  P' document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	<ul> <li>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention.</li> <li>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone.</li> <li>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.</li> <li>"&amp;" document member of the same patent family</li> </ul>
Date of the actual completion of the international search  23 September 2002	Date of mailing of the international search report  01/10/2002
Name and mailing address of the ISA  European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  NL - 2280 HV Rijswijk  Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer  Mauger, J

### INTERNATIONAL SEARCH REPORT

tr donal Application No
PCT/EP 02/05490

C.(Continua	tion) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT	
Category •		Relevant to claim No.
	tion) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages  EP 0 713 957 A (ATLA S R L ;FINMECCANICA SPA (IT)) 29 May 1996 (1996–05–29)  the whole document	Relevant to claim No.  1-28

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT formation on patent family members

b tional Application No PCT/EP 02/05490

				101/21	02/03430
Patent document dited in search repo		Publication date		Patent family member(s)	Publication date
US 6217668	B1	17-04-2001	EP	0596955 A1	18-05-1994
			JР	3027005 B2	27-03-2000
			JP	6509388 T	20-10-1994
			KR	239990 B1	15-01-2000
			PL	172458 B1	30-09-1997
			RU	2107749 C1	27-03-1998
			SK	6294 A3	09-11-1994
			CA	2114413 A1	18-02-1993
			CN	1073989 A ,B	07-07-1993
			CZ	9400083 A3	15-02-1995
			DE	69218061 D1	17-04-1997
			DE	69218061 T2	21-08-1997
			WO	9303201 A1	18-02-1993
			EP	0525545 A1	03-02-1993
			ES	2098396 T3	01-05-1997
			SG	80516 A1	22-05-2001
US 6042879	Α	28-03-2000	EP	0998593 A1	10-05-2000
			JP	2002508034 T	12-03-2002
			WO	9901587 A1	14-01-1999
			US	6171711 B1	09-01-2001
US 4004047	A	18-01-1977	BE	822348 A1	14-03-1975
			CA	1051282 A1	27-03-1979
			DE	2502609 A1	04-09-1975
			DE	2560464 C2	19-07-1984
			DE	2560537 C1	13-02-1986
			FR	2262702 A1	26-09-1975
			GB	1508471 A	26-04-1978
			GB	1508472 A	26-04-1978
			GB	1508473 A	26-04-1978
			ΙL	45597 A	30-12-1977
			IT	1033219 B	10-07-1979
			JP	1224606 C	31-08-1984
			JP	50124842 A	01-10-1975
			JP	58056750 B	16-12-1983
EP 0713957	Α	29-05-1996	EP	0713957 A1	29-05-1996

#### INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

ationales Aktenzeichen rui/EP 02/05490

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES IPK 7 C23G5/00 C23C10/60 F01D5/00 C23F4/00

B23P6/00

C23C10/04

Nach der Internationalen Patentidassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

#### **B. RECHERCHIERTE GEBIETE**

Recherchlerter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

C23G C23C C23F F01D B23P IPK 7

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweil diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, COMPENDEX

C. ALS WE	SENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN
Kata-sadati	Bornichaung der Verfiffentlichung soweit er

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teite	Betr. Anspruch Nr.
x	US 6 217 668 B1 (CZECH NORBERT ET AL) 17. April 2001 (2001-04-17) in der Anmeldung erwähnt Spalte 4, Zeile 1 -Spalte 6, Zeile 28; Ansprüche; Beispiel 5 Spalte 7, Zeile 60 -Spalte 8, Zeile 14	1-28
X	US 6 042 879 A (SIMARD DALE A ET AL) 28. März 2000 (2000-03-28) Spalte 4, Zeile 63 -Spalte 6, Zeile 9; Ansprüche	1-28
Α	US 4 004 047 A (GRISIK JOHN J) 18. Januar 1977 (1977-01-18) Ansprüche	1-28

X	Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen
	entrennen

Siehe Anhang Patentfamille

- Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen
- "A" Veröffentlichung, die den allgemelnen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- "E" älleres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem Internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätisanspruch zweifelhaft er-scheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- Oröffentlichung, die sich auf eine m\u00e4ndriche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Ma\u00dfnahmen bezieht
   Ver\u00f6fentlichung, die vor dem internationalen Ammeldedatum, aber nach dem beanspruchten Priori\u00e4listdatum ver\u00f6fentlicht worden ist
- T' Sp\u00e4tere Ver\u00f6ffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Priorit\u00e4tsdatum ver\u00f6ffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verst\u00e4ndnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundellegenden Theorie angegeben ist
- Veröffenlächung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Täligkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit eher oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann nahellegend ist
- \*& Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

01/10/2002 23. September 2002

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Fax: (+31-70) 340-3016

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,

Mauger, J

Bevollmächtigter Bediensteter

Formblatt PCT/ISA/210 (Blatt 2) (Juli 1992)

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

i ationales Aktenzeichen PUT/EP 02/05490

### INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur seiben Patentfamilie gehören

h ationales Aldenzeichen rui/EP 02/05490

im Recherchenbericht ingeführtes Patentdokume	ent	Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
US 6217668	B1	17-04-2001	EP	0596955	A1	18-05-1994
			JP	3027005	B2	27-03-2000
			JP		T	20-10-1994
			KR	239990	B1	15-01-2000
			PL	172458	B1	30-09-1997
			RU	2107749	C1	27-03-1998
			SK	6294	A3	09-11-1994
			CA	2114413	A1	18-02-1993
			CN	1073989	A,B	07-07-1993
			CZ	9400083	A3	15-02-1995
			DE	69218061	D1	17-04-1997
			DE	69218061	T2	21-08-1997
			WO	9303201	A1	18-02-1993
			ΕP	0525545		03-02-1993
			ES	2098396		01-05-1997
			SG	80516	A1	22-05-2001
US 6042879	Α	28-03-2000	EP	0998593		10-05-2000
			JP	2002508034		12-03-2002
			WO	9901587		14-01-1999
			US	6171711	B1	09-01-2001
US 4004047	Α	18-01-1977	BE	822348		14-03-1975
			CA	1051282		27-03-1979
			DE	2502609		04-09-1975
			DE	2560464		19-07-1984
			DΕ	2560537		13-02-1986
			FR	2262702		26-09-1975
			GB	1508471		26-04-1978
			GB	1508472		26-04-1978
			GB	1508473		26-04-1978
			ΙL	45597		30-12-1977
			IT		В	10-07-1979
			JP	1224606		31-08-1984
			JP	50124842		01-10-1975
			JP	58056750 	<del></del> -	16-12-1983
EP 0713957	A	29-05-1996	EP	0713957	A1	29-05-1996